

51

Int. Cl. 2:

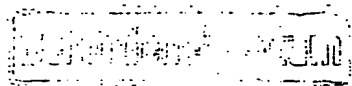
B 60 C 1/00

7

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 57 446 A1



11

Offenlegungsschrift 24 57 446

21

Aktenzeichen: P 24 57 446.7-43

22

Anmeldetag: 5. 12. 74

43

Offenlegungstag: 10. 6. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verbesserung der Griffigkeit von Kautschukmischungen oder -verschnitten

71

Anmelder: Metzeler Kautschuk AG, 8000 München

72

Erfinder: Klötzer, Erhard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8011 Putzbrunn;
Kuhner, Peter, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8034 Germering

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 24 57 446 A1

MK 2

27.11.1974

Verbesserung der Griffigkeit von
Kautschukmischungen oder -verschnitten

Die Erfindung bezieht sich auf das Verbessern der Griffigkeit von wahlweise aus Naturkautschuk, Polyisoprenkautschuk, Styrolbutadienkautschuk, Polybutadienkautschuk, Äthylen - Propylen - Terpolymer - Kautschuk, Nitril - Butadien - Kautschuk und Silicon - Kautschuk hergestellten Mischungen auf trockener und nasser Straßenoberfläche und auf trockenem und nassem Eis, insbesondere für Reifenlaufstreifen oder Schuhsohlen, wobei diese Mischungen neben üblichen Vulkanisationshilfsmitteln Verstärkerfüllstoffe enthalten und mit Schwefel oder Peroxiden vulkanisiert sind.

Im Hinblick auf ein zukünftiges Verbot von Spike - Reifen wurden verschiedene Wege gesucht, Fahrzeugreifen mit Laufstreifen zu versehen, die eine Ganzjahrestauglichkeit aufweisen und die Fahrbahndecken mechanisch nicht mehr so stark angreifen. Es hat zahlreiche Versuche gegeben, die Haftung von Reifen, insbesondere auf nassen Straßen und auf besonders gefährlichem, "nassen" Eis durch Erzielen eines mechanischen Effektes zu erhöhen. So wurden beispielsweise in

- 2 -

609824/0121

BAD ORIGINAL

ORIGINAL F. 1111111

MK 2

27.11.1974

**Verbesserung der Griffigkeit von
Kautschukmischungen oder -verschnitten**

Die Erfindung bezieht sich auf das Verbessern der Griffigkeit von wahlweise aus Naturkautschuk, Polyisoprenkautschuk, Styrolbutadienkautschuk, Polybutadienkautschuk, Äthylen - Propylen - Terpolymer - Kautschuk, Nitryl - Butadien - Kautschuk und Silicon - Kautschuk hergestellten Mischungen auf trockener und nasser Straßenoberfläche und auf trockenem und nassem Eis, insbesondere für Reifenlaufstreifen oder Schuhsohlen, wobei diese Mischungen neben üblichen Vulkanisationshilfsmitteln Verstärkerfüllstoffe enthalten und mit Schwefel oder Peroxiden vulkanisiert sind.

Im Hinblick auf ein zukünftiges Verbot von Spike - Reifen wurden verschiedene Wege gesucht, Fahrzeugreifen mit Laufstreifen zu versehen, die eine Ganzjahrestauglichkeit aufweisen und die Fahrbahndecken mechanisch nicht mehr so stark angreifen. Es hat zahlreiche Versuche gegeben, die Haftung von Reifen, insbesondere auf nassen Straßen und auf besonders gefährlichem, "nassen" Eis durch Erzielen eines mechanischen Effektes zu erhöhen. So wurden beispielsweise in

- 2 -

609824/0121

BAD ORIGINAL

ORIGINAL F. METZELER

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Reifenlaufflächen grobteilige Fremdkörper wie etwa kleine Steinchen, Zementteilchen, Walnußschalen, Hartgummi, Stahlspäne oder Wolle, Kunststoffkügelchen usw. eingearbeitet. Diese Maßnahmen nutzten jedoch nur wenig bzw. gar nicht, sie führten teilweise sogar zu einer Verschlechterung der Laufflächeneigenschaften insgesamt. Die hervorstechende Schwierigkeit beim Einbringen solcher Teile in Mischungen lag in der mangelnden Haftung dieser Teile zur umgebenden Gummimischung, wodurch bei mechanischer Beanspruchung die Teilchen sofort herausfielen und damit das nutzbare Volumen an Gummimasse verringerten.

Ferner ist vorgeschlagen worden, für Reifenlaufflächen eine Kautschukmischung auf der Basis von mit Schwefel vernetzbaren Kautschuken herzustellen, die einen überaus hohen Anteil an Verstärkerfüllstoff und zwar Kieselsäure in gefällter Form und ggf. Ruß in geringen Anteilen sowie ein Kupplungsmittel auf Basis von Silanverbindungen enthält. Diese Laufstreifenmischungen erbringen hervorragende Abriebwerte und gleichzeitig auch bei nasser und eisiger Fahrbahn überraschen gute Traktion. In manchen Situationen ist jedoch auch ein Reifen mit einer solchen Lauffläche einem Reifen mit bespikter Lauffläche noch unterlegen.

Von sogenannten hellgefüllten Kautschukmischungen ist weiterhin bekannt, Verstärkerfüllstoffe wie Kaolin, geringe Mengen gefällter Kieselsäure, Tonerdehydrat, Kalziumkarbonat und dgl. mittels auf das verwendete Vulkanisationssystem (Schwefelvulkanisation oder Peroxidvernetzung) abgestimmter Silanhaftvermittler zur Verbesserung der physikalischen Werte einzusetzen.

Diese Silan - Haftvermittler, ihr Aufbau, ihre Wirkung und ihre Anwendung sind mehrfach beschrieben worden (vgl. hierzu die Zeitschrift "Gummi - Asbest und Kunststoffe " 8/74, Seiten 600 - 604, sowie Anwendung von Silanen, Prospekt der Firma UNION CARBIDE aus 1973, Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques , 50/1973, S. 377-381).

Unter Berücksichtigung dieses Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, die Griffigkeit von Reifenlaufstreifen auch auf Eis so zu steigern, daß ein echter Ersatz für Spike - Reifen geschaffen wird, d.h., zu findendes Material so in der Kautschukmischung zu binden, daß dieses auch unter mechanischen und thermischen Beanspruchungen in der Mischung verbleibt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ein Reifen dann diese Aufgabe zu erfüllen vermag, wenn die Laufstreifen - Mischung als Verstärkerfüllstoff 10 - 150 Gew.-Teile Kieselsäure in gefällter Form allein\$ oder in Verbindung mit 0 - 100 Gew.-Teilen Ruß und 5 - 50 Gew.-Teile eines mit einem monomeren Silan-haftvermittler der allgemeinen Struktur $R' - Si(OR)_3$ vorbehandeltes Siliziumkarbid, Sand oder Quarz in Korngrößen über 0,01 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 mm und 0,5 mm enthält. Diese genannten Materialien sind dabei nicht als Verstärkerfüllstoffe eingesetzt, sondern vielmehr als starre Körper, die aufgrund der mit den Silanen erreichbaren Haftung im Kautschuk die Reib-beiwerte der Laufstreifenmischungen, insbes. auf nasser und eisiger Straßenoberfläche erheblich verbessern. Die bei bekannten Mischungen als Verstärkerfüllstoffe eingesetzten Materialien waren beispielsweise Kieselgur, Quarz, Aluminium, Korund und dgl. mehr, die dort jedoch als mikroskopisch kleine Teilchen mit spezifisch

Diese Silan - Haftvermittler, ihr Aufbau, ihre Wirkung und ihre Anwendung sind mehrfach beschrieben worden (vgl. hierzu die Zeitschrift "Gummi - Asbest und Kunststoffe " 8/74, Seiten 600 - 604, sowie Anwendung von Silanen, Prospekt der Firma UNION CARBIDE aus 1973, Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques , 50/1973, S. 377-381).

Unter Berücksichtigung dieses Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, die Griffigkeit von Reifenlaufstreifen auch auf Eis so zu steigern, daß ein echter Ersatz für Spike - Reifen geschaffen wird, d.h., zu findendes Material so in der Kautschukmischung zu binden, daß dieses auch unter mechanischen und thermischen Beanspruchungen in der Mischung verbleibt.

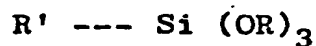
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ein Reifen dann diese Aufgabe zu erfüllen vermag, wenn die Laufstreifen - Mischung als Verstärkerfüllstoff 10 - 150 Gew.-Teile Kieselsäure in gefällter Form allein\$ oder in Verbindung mit 0 - 100 Gew.-Teilen Ruß und 5 - 50 Gew.-Teile eines mit einem monomeren Silan-haftvermittler der allgemeinen Struktur $R' - Si(OR)_3$ vorbehandeltes Siliziumkarbid, Sand oder Quarz in Korngrößen über 0,01 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 mm und 0,5 mm enthält. Diese genannten Materialien sind dabei nicht als Verstärkerfüllstoffe eingesetzt, sondern vielmehr als starre Körper, die aufgrund der mit den Silanen erreichbaren Haftung im Kautschuk die Reibbeiwerte der Laufstreifenmischungen, insbes. auf nasser und eisiger Straßenoberfläche erheblich verbessern. Die bei bekannten Mischungen als Verstärkerfüllstoffe eingesetzten Materialien waren beispielsweise Kieselgur, Quarz, Aluminium, Korund und dgl. mehr, die dort jedoch als mikroskopisch kleine Teilchen mit spezifisch

THIS PAGE BLANK (USPTO)

sehr großen Oberflächen von 20 m²/g bis sogar 250 m²/g und darüber eingesetzt werden, währenddessen die gemäß der Erfindung zum Einsatz kommenden Zusatzstoffe, Siliziumkarbid, Quarz und Sand in Korngrößen zwischen 0,01 bis 0,5 mm verwendet sind.

Weitere Gesichtspunkte, die zur Lösung der an die Erfindung gestellten Aufgabe von Bedeutung sind, sind den sich anschließenden Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Silanhaftvermittler weisen die allgemeine Strukturformel



auf, wobei R' entweder eine endständige, reaktive Amino-, Mercapto-, Epoxy- oder Vinylgruppe (OR) ist und eine endständige hydrolysierbare Alkoxygruppe ist, die mit dem Silizium - Atom über kurze Alkylketten verbunden sind.

Die erfindungsgemäße Verbesserung der Griffigkeit von den eingangs genannten Mischungen wird gemäß nachstehend beschriebenen Verfahren erzielt, Siliziumkarbid, Quarz oder Sand in Korngrößen über 0,01 mm und 0,5 mm werden mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines auf das jeweilige Vulkanisationssystem abgestimmten Silan - Haftvermittlers benetzt. Bei einem Peroxid - Vulkanisationssystem hat sich am zweckmäßigsten der Einsatz eines Vinylsilan - Haftvermittlers bei einem Schwefel - Vulkanisationssystem hingegen günstiger der Einsatz eines Mercapto - Silan - Haftvermittlers erwiesen.

Auch Amino - Haftvermittler sind u.a. für dieses Verfahren geeignet. Die gleichmäßige Aufbringung des Silan - Haftvermittlers in vorgeschriebenen Konzentrationen (vgl. hierzu Anwendungsmethoden der Silane der Firma UNION CARBIDE, Ausgabe 1973) erfolgt durch Einrühren der Materialien in die zuvor hergestellte Lösung oder Suspension des Silans in Wasser. Auch durch Aufsprühen oder andere bekannte Verfahren kann ein gleichmäßiges Beschichten der Oberfläche der Körner mit Silan erfolgen. Danach erfolgt Extraktion des Wassers unter Vakuum und Temperaturen um ca. 100°C bei gleichzeitigem Abtrocknen der Körner dieser Materialien. Die so behandelten Körner können dann im Knetter oder auf einer Walze den Kautschukmischungen beigelegt werden, wonach eine Vulkanisation von ca. 10 - 120 Minuten bei 160°C und 200 Atü Druck erfolgt, die eine festhaftende Bindung der Körner in der Mischung bewirkt. Die Materialien können den Mischungen entweder bereits im Knetter zugegeben werden, zur Vermeidung von Beschädigungen der empfindlichen Kneterelemente empfiehlt es sich jedoch, die Mischung erst im Walzwerk mit den so behandelten Körnern zu versetzen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Vergleichsversuche dokumentiert. Dazu werden verschiedene für Reifenlaufstreifen eingesetzte Mischungen herangezogen. Die Mischung A ist eine Ruß - Standard - Mischung, die Mischung B ist eine mit gefällter Kieselsäure gefüllte Haftmischung, die mit Zusätzen von 10 Gwt. respektive 20 Gwt. silanisiertem Siliziumkarbid versetzt wurden. Die Mischungen B, B I und B II wurden als Reifenlaufstreifen Versuchen bezüglich ihrer Rutschfestigkeit (Bremstest und Kreistest) auf "nassem Eis" mit einer um 0°C liegenden Oberflächentemperatur und trockenem

Auch Amino - Haftvermittler sind u.a. für dieses Verfahren geeignet. Die gleichmäßige Aufbringung des Silan - Haftvermittlers in vorgeschriebenen Konzentrationen (vgl. hierzu Anwendungsmethoden der Silane der Firma UNION CARBIDE, Ausgabe 1973) erfolgt durch Einrühren der Materialien in die zuvor hergestellte Lösung oder Suspension des Silans in Wasser. Auch durch Aufsprühen oder andere bekannte Verfahren kann ein gleichmäßiges Beschichten der Oberfläche der Körner mit Silan erfolgen. Danach erfolgt Extraktion des Wassers unter Vakuum und Temperaturen um ca. 100°C bei gleichzeitigem Abtrocknen der Körner dieser Materialien. Die so behandelten Körner können dann im Knetter oder auf einer Walze den Kautschukmischungen beigelegt werden, wonach eine Vulkanisation von ca. 10 - 120 Minuten bei 160° C und 200 Atü Druck erfolgt, die eine festhaftende Bindung der Körner in der Mischung bewirkt. Die Materialien können den Mischungen entweder bereits im Knetter zugegeben werden, zur Vermeidung von Beschädigungen der empfindlichen Kneterelemente empfiehlt es sich jedoch, die Mischung erst im Walzwerk mit den so behandelten Körnern zu versetzen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Vergleichsversuche dokumentiert. Dazu werden verschiedene für Reifenlaufstreifen eingesetzte Mischungen herangezogen. Die Mischung A ist eine Ruß - Standard - Mischung, die Mischung B ist eine mit gefällter Kieselsäure gefüllte Haftmischung, die mit Zusätzen von 10 Gwt. respektive 20 Gwt. silanisiertem Siliziumkarbid versetzt wurden. Die Mischungen B, B I und B II wurden als Reifenlaufstreifen Versuchen bezüglich ihrer Rutschfestigkeit (Bremstest und Kreistest) auf "nassem Eis" mit einer um 0° C liegenden Oberflächentemperatur und trockenem

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Eis und Bremsleistung auf nasser Straße unterzogen. Es wurden Reifen der Dimension 175 SR 14 gefahren. Die Mischungen A I und A II wurden nicht zu Laufstreifen verarbeitet, da sich zeigte, daß das zugesetzte Siliziumkarbid trotz der Silanbehandlung keine Bindung in der Mischung hatte, sondern bei dynamischer Wechselbeanspruchung sofort herausfiel. Bei der Haftmischung B trat trotz extremer Wechselbeanspruchungen keine Lösung der silanisierten Siliziumkarbidkörner auf.

Mischung A	Gwt	Gwt
Polybutadienkautschuk	50	70
Styrolbutadienkautschuk	50	30
Hochabriebfester Ofenruß	85	0
Gefällte Kieselkreide	0	120
Mineralölweichmacher	35	70
Alterungsschutzmittel	3	3
Zinkoxid	4	4
Stearinsäure	2	1
Diphenylguanidin	0	2,8
Sulfenamidbeschleuniger	1	1,2
Tetramethylthiurammonosulfid	0,1	0,1
Schwefel	1,6	2,0
Triäthoxisilanderivat	0	6

Untersuchungsergebnisse:

	Rutschfestigkeit	Bremstest
	nasses Eis	trockenes Eis
Mischung B	100 %	100 %
Mischung B I	113 %	110 %
Mischung B II	121 %	118 %

	Rutschfestigkeit	Kreistest
Mischung B	100 %	100 %
Mischung B I	129 %	106 %
Mischung B II	136 %	110 %

609824/0121

- 7 -

Bremstest auf nasser Straße

	aus 40 km/h	aus 60 km/h	aus 80 km/h
Mischung B	100 %	100 %	100 %
Mischung B I	107 %	105 %	104 %
Mischung B II	113 %	112 %	109 %

Zusammenfassend geht aus den Versuchsergebnissen hervor, daß die gegenüber den Standardmischungen bekannt besseren Haftmischung^{en} durch den Zusatz des silanisierten Siliziumkarbid noch erheblich verbessert werden. In allen Prüfungen, die speziell auf aus der Praxis abgeleitete Gesichtspunkte ausgerichtet sind, schneiden diese neuen Mischungen wesentlich besser ab und vermögen, bei Reifen eingesetzt, deshalb gerade auf nassem Eis einen dem Spike - Reifen gleichwertigen Konkurrenten zu schaffen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in seiner Anwendung nicht nur auf die Verbesserung von Mischungen für Reifenlaufstreifen beschränkt, sondern ist weiterhin auch einsetzbar bei der Herstellung von solchen Produkten, bei denen harte Partikel in einem Trägerwerkstoff eingebettet und eingehaftet werden müssen. Beispielsweise bei Brems- und Kupplungsbelägen, Schleifscheiben und Schleifwerkzeugen unterschiedlichster Arten.

Bremstest auf nasser Straße

	aus 40 km/h	aus 60 km/h	aus 80 km/h
Mischung B	100 %	100 %	100 %
Mischung B I	107 %	105 %	104 %
Mischung B II	113 %	112 %	109 %

Zusammenfassend geht aus den Versuchsergebnissen hervor, daß die gegenüber den Standardmischungen bekannt besseren Haftmischung^{en} durch den Zusatz des silanisierten Siliziumkarbid noch erheblich verbessert werden. In allen Prüfungen, die speziell auf aus der Praxis abgeleitete Gesichtspunkte ausgerichtet sind, schneiden diese neuen Mischungen wesentlich besser ab und vermögen, bei Reifen eingesetzt, deshalb gerade auf nassem Eis einen dem Spike - Reifen gleichwertigen Konkurrenten zu schaffen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in seiner Anwendung nicht nur auf die Verbesserung von Mischungen für Reifenlaufstreifen beschränkt, sondern ist weiterhin auch einsetzbar bei der Herstellung von solchen Produkten, bei denen harte Partikel in einem Trägerwerkstoff eingebettet und eingehaftet werden müssen. Beispielsweise bei Brems- und Kupplungsbelägen, Schleifscheiben und Schleifwerkzeugen unterschiedlichster Arten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

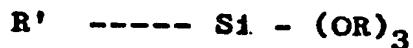
MK - 2

27.11.1974

- 8 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbesserung der Griffigkeit von wahlweise aus Naturkautschuk, Polyisopren, Styrolbutadienkautschuk, Polybutadienkautschuk, Äthylen - Propylen - Ter - Polymerkautschuk, Nitrylbutadienkautschuk und Silikonkautschuk hergestellten Mischungen auf trockener und nasser Straßenoberfläche und auf trockenem und nassem Eis, insbes. für Reifenlaufstreifen oder Schuhsohlen, wobei diese Mischungen neben üblichen Vulkanisationshilfsstoffen Verstärkerfüllstoffe enthalten und mit Schwefel oder Peroxiden vulkanisiert sind, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Mischungen als Verstärkerfüllstoff 10 - 150 Gew.-Teile Kieselsäure in gefällter Form allein oder in Verbindung mit 0 - 100 Gew. -Teilen Ruß und 5 - 50 Gew. - Teilen eines mit einem monomeren Silanhaftvermittler der allgemeinen Struktur



vorbehandeltes Siliziumkarbid, Sand oder Quarz in Korngrößen über 0,01 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 mm und 0,5 mm enthalten.

- 2 -

609824/0121

2. Verfahren zur Verbesserung der Mischungen gemäß Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der Silanhaftvermittler mit Wasser zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion hydrolysiert wird, daß danach das Siliziumkarbid, der Sand oder Quarz damit behandelt, vorzugsweise gewaschen oder besprüht wird, worauf im Vakuum und bei Temperaturen um 100°C das Wasser wieder entzogen bzw. verdampft wird und das silanisierte Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz danach entweder mit den rohen Mischungsbestandteilen vermischt oder einer bereits anvulkanisierten bzw. vorpolymerisierten Mischung beigemischt und mit ihr verarbeitet und ausvulkanisiert wird.

3. Verfahren nach den vorherigen Ansprüchen, insbesondere zum Verbessern von peroxidisch vernetzten Mischungen, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz vor der Zumischung mit einem Vinylsilan - Haftvermittler behandelt wird.

4. Verfahren zum Verbessern von Mischungen gem. den Ansprüchen 1 und 2 bezüglich ihrer Griffigkeit auf Eis und Schnee, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz vor der Zumischung mit einem Aminosilan - Haftvermittler behandelt wird.

- 2 -

- 9 -

2. Verfahren zur Verbesserung der Mischungen gemäß Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der Silanhaftvermittler mit Wasser zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion hydrolysiert wird, daß danach das Siliziumkarbid, der Sand oder Quarz damit behandelt, vorzugsweise gewaschen oder besprüht wird, worauf im Vakuum und bei Temperaturen um 100° C das Wasser wieder entzogen bzw. verdampft wird und das silanisierte Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz danach entweder mit den rohen Mischungsbestandteilen vermischt oder einer bereits anvulkanisierten bzw. vorpolymerisierten Mischung beigemischt und mit ihr verarbeitet und ausvulkanisiert wird.

3. Verfahren nach den vorherigen Ansprüchen, insbesondere zum Verbessern von peroxidisch vernetzten Mischungen, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz vor der Zumischung mit einem Vinylsilan - Haftvermittler behandelt wird.

4. Verfahren zum Verbessern von Mischungen gem. den Ansprüchen 1 und 2 bezüglich ihrer Griffigkeit auf Eis und Schnee, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz vor der Zumischung mit einem Aminosilan - Haftvermittler behandelt wird.

- 3 -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

< 10 -

5. Verfahren zum Verbessern von mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Siliziumkarbid, der Sand oder der Quarz vor der Zumischung mit einem Mercapto - Silanhaftvermittler behandelt wird.

609824/0121



THIS PAGE BLANK (USPTO)